

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

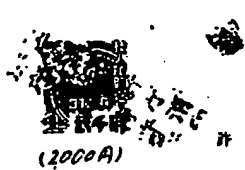
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# 優先権主張

西 名 英 国  
出願日 1970年4月22日

(2000A)

昭和46年4月22日

特許庁 佐々木 学 成

## 1. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

## 2. 発明者

住 所 英国ロンドン州ヘロゲート、バーン  
ブリック、スプリング・レイン 43番、  
"ベックフィールド"  
氏 名 ジェームス・フランク・ウィルソン・レイ  
住 所 英国ロンドン州ターガーレイ、  
チャートル・ドライブ 40番  
氏 名 ビーター・フレデリック・ジャクソン

## 3. 特許出願人

住 所 英国ロンドン市エス・ダブリュー 1区、  
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ハウス  
(番地なし)  
名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリス・  
リミテッド  
代表者 エイ・エイ・ミース  
国 籍 英 国

## 4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル401号室  
電話 東京(03)6641 5515(大代出)  
氏 名 (2770) 齊藤士郎 氏 名 (2771) 佐々木 学 成 (外2名)

特許第25770

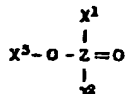
## 明 細 書

### 1. [発明の名称]

ポリエステル類の製造法

### 2. [特許請求の範囲]

(1)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと  
2個アルコールを含む混合物のエステル交換反  
応および(2)生成した該芳香族ジカルボン酸のビス  
(2個アルコール)エステルのそのほかに続く重縮  
合反応による2段階であつて、該2段階反応はいず  
れも酸化物を含めて触媒性アニオンを含有する金  
属塩と式



(式中、X<sup>1</sup>は-Rまたは-OR、X<sup>2</sup>はR、X<sup>3</sup>はH  
またはRであり、Rは1個の置換水素または炭素

⑪特願昭46-25770 ⑫特開昭46-5395

⑬公開昭46.(1971)1129

審査請求 無

⑭日本国特許庁

## ⑬ 公開特許公報

### 庁内整理番号

6537 45  
6417 43  
6417 43

### ⑮日本分類

26 D6  
16 C61  
16 C613

化水素基の酸触媒媒体であつて、Zは7より大き  
な原子番号をもつ第V,B族の元素である)の化合  
物との混合液からなる触媒系の存在下で行われる、  
高分子ポリエステル類の2段階製造法。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は芳香族ジカルボン酸および2個アル  
コール類の高分子ポリエステル類の製造に関する  
ものである。

芳香族ジカルボン酸および2個アルコール類  
の高分子ポリエステル類は、物理的および化学的  
性質の望ましい組合せをもつたフィルム類、繊維  
類および成形品類に用ゐることができる有用な熱  
可塑性材料であることが知られている。そのよう  
なポリエステル類の例としては、例えば、テレフ  
タル酸または1,2-ジ(1-カルボキシフェノキ

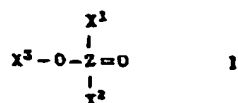
シ)エテンおよびエチレンジリコールまたはブレン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロキシノチンクロヘキサンから製造されるポリエステル類がある。これらのポリエステル類の製造のために多数の方法が知られたが、しかし一般にこれらの方法は、芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステルの生成およびこの中間物の高分子ポリエステルへの重合を経て進行し、その間減圧下溶融状態で加熱することにより2価アルコールの損失をともなう。該ビスエステルは通常芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとの反応(一般にエステル交換反応とよばれる)により生成される。

該エステル交換方法および重合による高分子ポリエステルへの重合の両方とも、一般に金属

(3)

のビス(2価アルコール)エステルからなることが好ましい。

本発明によれば、(1)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとを含む混合物のエステル交換および生成した該芳香族ジカルボン酸の該ビス(2価アルコール)エステルのその後続く重合による高分子ポリエステル類製造の2段階において、該2段階は両方とも、酸化物を含めて弱酸性アニオンを含む金属塩と式I



(式I中、 $X^1$ は-Rまたは-OR、 $X^2$ はRで $X^1$ はRまたはRであり、Rは1個の炭化水素基または炭化水素基の置換基である)の化合物との

(5)

特開 昭45-5395 (6)

類またはそれらの同導体である触媒の使用により促進することができる。大抵のありとろの方法では、エステル交換と重合に対して異なった触媒が使用されている。本発明者は本発明に従って、初めの該エステル交換反応に対しておよびその後に続く重合に対して単一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、該重合可能な材料は、実質上専ら1種またはそれ以上の芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステル類からなることが好ましい。しかしながら少量の他の重合可能な材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善するために、許容されるであろう。通常、該重合可能な混合物の少なくとも85モル%、好ましくは少なくとも95モル%は芳香族ジカルボン酸

(4)

混合物からなる触媒系の存在下で行われる。

Rの好ましい例は、アルキルがシクロアルキルを含む場合のアルキル、アルキル基である。好ましくはRは、例えばメチル、エチル、プロピル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキシル、オクタールおよびベンジルにけるように1〜8個の炭素原子をもつ。しかしながら、Rは8個以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、Rに例えばデシル、ドデシルおよびナフチルにけるように8個より多い炭素原子が存在することが許されないわけではない。Rにける水素原子の1個またはそれ以上が、所望ならば、他の1個の炭素原子または基、例えばヘリド、-NHR'、-NO<sub>2</sub>、-OOCR'、-COOR'、-COR'、-OR'、-SO<sub>2</sub>OR'または-O<sub>2</sub>SR' (この場合R'および

(6)

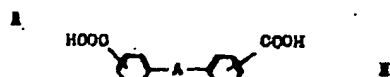
R<sup>2</sup>のみのものは水素または、例えば1〜6個の炭素原子をもつ1個の炭化水素基である)によつて置換されていてもよい。もし炭酸基が炭酸結合可能な化合物と反応することを避けるければならぬならば、炭酸基の置換された基(たとえばつても)にはフエレピチノフ水素がないことが好ましい。Zは7より大きな原子番号をもつ第V B族元素である。好ましくはZは鉛または、程度は劣るが、砒素であるが、しかし第V B族の錫または鉛より重い元素の使用も許されるをいわけではない。

非常に適当な誘化合物は、炭酸基のアルキル基(同一または異つていてもよい)が1〜6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキル炭酸エステル類である。ジメチルジ



本発明に従つて、これらの炭酸基を、左としてまたは完全に芳香族ジカルボン酸のビス(2個アルコール)エステル類からなる重合可能な混合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエステル類の製造に適用することができ、その場合芳香族ジカルボン酸は少なくとも80モルパーセントであるが他の芳香族炭酸基もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸の例は、イソフタル酸および例えば式



(式Ⅱ中、Aは直鎖炭酸または反応条件下では不活性である2個の原子もしくは基である)によつて置換される二族ジカルボン酸を含む。

(8)

特開 昭45-5395 公

アルキル炭酸エステルが 好ましい。

炭酸基にける好ましい金属類は、亜鉛(Zn<sup>2+</sup>)、マンガン(Mn<sup>2+</sup>およびMn<sup>3+</sup>)、ランタン(La<sup>3+</sup>)、カルシウム(Ca<sup>2+</sup>)、セドミウム(Cd<sup>2+</sup>)およびアルミニウム(Al<sup>3+</sup>)である。

好ましい基は、有機炭酸またはアセナルアセトンのようなエノール化できるβ-ジケトン類のアセナル類を含む。炭酸基の炭酸基の炭酸基が特に好ましい。

本発明者らは特に、炭酸基とジメチルジアルキル炭酸基との組合せは、炭酸基の各成分が原料である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの0.5重量部より少ない量で、炭酸基に炭酸基作用をよぼすことができ、炭酸基が炭酸基の低いポリエステル類を生成することを発見した。

(9)

使用できる2個アルコール類の例としては、

α-β-ジメチレングリコール類、特に構造式HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH(式中、nは2〜10)をもつグリコール類、分枝炭酸ジオール類例えば5-トリメチルヘキサン-1,6-ジオールおよびネオペンタグリコール、ならびに炭酸ジオール類例えば1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンおよび2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオールがある。エチレングリコールおよびブタンジオールが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される炭酸の量は、アルキル炭酸ジメチルエステルの重量(または、もし他の炭酸が用いられるならば、その重量)に対する炭酸の重量多にあづき計算すると、0.001〜1.0の範囲内、

好ましくは0.005~0.2多である。添加される第Ⅱ触媒化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該触媒をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多数の触媒を使用した場合の熔融ポリエステルは、例えば防腐金属塩類のみおよび金属触媒物類に基づいたありとあらゆる触媒系を使用する多数の方法から得られた高分子量ポリエステル類の透明度よりも良好であることが観察された。所望ならばさらに大量の該触媒を使用するが、得られる反応速度における何らかのそれ以上の利益は該ポリエステル生成品における灰色により相殺されるかもしれない。

ありとあらゆる反応条件を、該ビスグリコールエ

特開 昭46-5395 (9)

ステルまたはオリゴマーの製造および該ビスグリコールエステルまたはオリゴマーのその後に続く重合のために用いてもよく、また複数の他の付加物を、例えばつや消し、安定化、顔料着色および/または該高分子量ポリエステル生成品をさらに安定性するために、該複数の反応の前、中または後で含ませてもよい。

本発明をつぎの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「部」はすべて「重量部」を意味する。

触媒(L)および貴金(Y)は、サ・マニュファクチャラーズ・エンジニアリング・アンド・エタブリッシュメント・コーポレーションにより製作された分光色計「カラーマスター (Colormaster)」を用いて決定した。

02

#### 実施例 1

重合装置は、真空切換口、窒素注入口、かくはん機、反応材料を仕込むための設備および揮発性副生成物を除去するための設備をもつ金属製重合器からなつたものである。

該重合器に窒素ガスを導入して装置のすべての空気を除去し、ついで窒素ガスのみで空気のもと100部のテレフタル酸ジメチル、71部のエタレンジリコール、0.015部の酢酸二水素および0.017部のジメチルテレフタル酸エステルを仕込んだ。該混合物を200℃に加熱し、該メタノールの蒸留が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ1時間28分であつた。ついで0.5部の二酸化チタンを添加し、温度を280℃に昇温した。それから該重合器内の圧力を30分間以上を真空して

0.5mm Hgの絶対圧力に減圧し、加熱を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、80%のポリマーを100mlのオ-クロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.626の相対粘度をもつていた。揮度=80.6。黄変度=17。

#### 実施例 2

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸二水を0.037部の酢酸マンガンの水塩に代えたジメチルテレフタル酸エステルの使用量を0.038部に増加した。0.5mm Hgの絶対圧力のもと280℃での加熱を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、80%のポリマーを100mlのオ-クロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.665の相対粘度を

04

もつていた。厚度=80.5。実収率=20。

#### 実施例 3

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸エチルの量を0.028部に増加したジノテルノテル酢酸エステルを0.019部のジエテルエテル酢酸エステルに代えた。0.5mm Hg 絶対圧力のもと280℃での加熱を47分間行なつた。白色の重合反応生成物は、0.07のポリマーを100mlの0-ナトロフエノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.465の相対粘度をもつていた。厚度=80.5。実収率=20。

#### 実施例 4-22

本発明による種々の触媒を試験するため、つぎの製造の方法を用いた。

エステル交換は有効な装置を用いたガラス容

器 14  
25

A, B両方法において、2.6部の二酸化チタンを、ついでもしつや潤滑ポリマーが所望ならば、この範囲で加えた。それから温度を280℃に昇温した。反応器内の圧力について50分間以上を要して0.5mm Hg 絶対圧力に減圧し、また加熱を該ガラス容器では285℃で3時間または該ステンレス容器では1 $\frac{1}{2}$ 時間続けた。該重合反応生成物をターナヤストローラーの上へ押し出し、該固有粘度(I.V.)ならびにしきおよびY値(二酸化チタンを加えなかつた場合)を測定した。

固有粘度は、0-ナトロフエノールに溶した1g溶液にて25℃で測定された相対粘度から決定した。

略号: Mo=モテル, Et=エテル, iPr=イソプロピル, Ph=フェニル, Ac=アセチル, Aco=アセ

15

基内で行つた。テレフタル酸ジメチルおよびエチレンジグリコールを塩素のふん固型のもとで反応器に該触媒とともに480:582:0.01-0.4部の比率で仕込んだ。該混合物を200℃に加熱し、該メチノールの蒸気が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ2時間であつた。

2つの一般重合方法を用いた。方法Aにおいては、反応物の液面以下に浸せしめた真空注入口をみえ、該真空注入口よりかくはんを行なうガラス製重合容器を用いた。真空切換口および潤滑性材料のための密封装置の設備もあつた。

方法Bにおいては、二重らせん金属かくはん器を具えたステンレスステール製オートクレーブを用いた。該ビス(エチレンジグリコール)エステルを該重合容器に仕込んだ。

16  
26

テレフタル酸。

#### 実施例 4-9

1部のポリマーを方法Aにより0.015重量部(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸エチルと、種々の誘化化合物で製造した。結果を次表にとめる。

実施例 No.	誘 化 合 物	反応1モル当 り部のモル数	IV	L	Y
4	Mo(Ph)P(O)OMe	2	0.48	85	9
5	Mo(Ph)P(O)OMe	1	0.46	86	5
6	Mo(Ph)P(O)OH	2	0.55	80	12
7	Mo(Ph)P(O)OH	1	0.55	78	14
8	Mo <sub>2</sub> P(O)OH	2	0.55	78	15
9	Mo <sub>2</sub> P(O)OH	1	0.57	84	8

#### 実施例 10-34

1部のポリマーを方法Aを用い0.025重量部

17  
27

(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガ  
ンと、種々の錯化合物で製造した。結果を次表に  
まとめる。

実施例 No.	錯化合物	平均1モル 当り錯のモル数	IV	L	Y
10	$(EtO)_2P(O)Me$	2	0.56	89	12
11	$(iPrO)_2P(O)Me$	1	0.48	81	21
12	$Me(Pn)P(O)OMe$	2	0.45	84	8
13	$Me(Pn)P(O)OMe$	1	0.56	86	12
14	$Me_2P(O)OH$	1	0.55	86	13

#### 実施例 14-12

1組のポリマーを方法Bを用い0.015重量  
多(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛  
二水塩と、種々の錯化合物で製造した。結果を次  
表にまとめる。

実施例 No.	錯化合物	錯化合物	DMTC に基づく金 属塩の 重量多	錯化合物の モル数	E. I. (エフェル 交換) 時間	IV
20	$Me_2P(O)OH$	$Ac(Ac)_3$	0.036	3	1080	0.72
21	$(EtO)_2P(O)Et$	$Li(Ac)_3$	0.022	3	120	0.73
22	"	$OM(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	0.023	2	150	0.80

#### 実施例 23

ポリマーを方法Bを用い0.015重量多(テレ  
フタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛二水塩と、  
重量多1モル当り2モルの酢酸ジメチルで製造し  
た。0.72の固有粘度をもつ白色ポリマーを得た。

特許出願人 イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・  
リミテッド

代理人 弁理士 藤 岡 泰 三  
代理人 弁理士 池 永 光 一  
代理人 弁理士 宮 崎 賢 次

#### 図 48-5395 (a)

実施例 No.	錯化合物	重量1モル当り 錯のモル数	IV	色
15	$Me_2P(O)OH$	1	0.79	白
16	$Ph_2P(O)OH$	2	0.76	"
17	$(EtO)_2P(O)Et$	2	0.76	"
18	$(EtO)_2P(O)OCH_2Ph$	2	0.70	"
19	$MePn_2P(O)OMe$	2	0.62	"

0.00555多酸化亜鉛により代えられた酢酸  
亜鉛

#### 実施例 20-22

1組のポリマーを方法Bを用い種々の量の金  
属錯塩と、種々の錯化合物で製造した。エステル  
交換を完了するに要する時間は、しかしながら、  
変化した。そして該時間を下表に示す。すべての  
場合、0.5多の二酸化チタンをつや消し剤として  
加えた。

#### 4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 新大手町ビル204号室

氏 名 (6358) 弁理士 池 永 光 一

住 所 同 所

氏 名 (6804) 弁理士 宮 崎 賢 次

#### 5. 添付書類の目録

- (1) 委任状及訳文 各1通
- (2) 優先権証明請求及訳文 各1通(追って補充)
- (3) 明 細 書 1通

平 証 補 正 書

昭和46年7月22日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 事件の名称

昭和46年特許第1577号

2. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

住 所

(711) 14ベリアル ケミカル インダストリス リミテド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル706号室

氏 名 (インプロ) 井 土 武 久 三

5. 補正の対象

明細書の(発明の詳細な説明)欄



6. 補正の内容

別紙の通り

特 許 第 46-5395 の

6. 補正の内容

明細書中下記の箇所を補正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	ポリエステル	ポリエステル
12	2	付加物	添加物
13	9	酢酸二水塩	酢酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	炭酸水	炭酸
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以 上

英 国 特 許 局

ロンドン市サウザンプトン・  
ビルディングス 25番

1970年の特許及び意匠法第62条第5項の規定に基づき  
当特許局により会計検査院長官に代つて証明者に署名し、そ  
れを発行することを認められた事務官として下記署名の私は、  
該特許第1577号は1970年4月22日14ベリアル・ケミカル・  
インダストリス・リミテッドにより出された1970年  
19286号の特許出願と共に提出された説明書の真の写  
してあることをここに証明します。

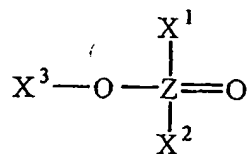
1971年6月10日確認す。

シー・エルナー (署名)



Claim:

A 2-stage process for producing high-molecular polyesters by (1) ester-exchange reaction of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a divalent alcohol and (2) the subsequent polycondensation reaction of the formed bis(divalent alcohol) ester of the aromatic dicarboxylic acid, wherein the 2-stage reactions are carried out in the presence of a catalyst consisting of a mixture of a weakly acidic anion-containing metal salt including an oxide thereof and a compound represented by the formula:



wherein  $\text{X}^1$  is  $-\text{R}$  or  $-\text{OR}$ ,  $\text{X}^2$  is  $\text{R}$ ,  $\text{X}^3$  is  $\text{H}$  or  $\text{R}$ , and  $\text{R}$  is a monovalent hydrocarbon group or a substituted derivative of the hydrocarbon group, and  $\text{Z}$  is an element in the group V8 having a larger atomic number than 7.

### Examples 20-22

Polymers of examples 20-22 were synthesized by using metal catalysts and phosphorus compounds. Time for completion of the trans-esterification of each example was varied with each other and the time was listed in Table below. In each example, 0.5% of titanium dioxide was added as matting agent.

Example No.	phosphorus compound	metal compound	amount of metal compound based on DMT (%)	moles of phosphorus compound per 1 mol of metal compound	E.I.(time of trans-esterification) (min)	IV
20	Me <sub>2</sub> P(O)OH	Al(acac) <sub>3</sub>	0.036	3	1080	0.72
21	(EtO)2P(O)Et	La(Ac) <sub>3</sub>	0.022	3	120	0.73
22	(EtO)2P(O)Et	Cd(Ac) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	0.023	2	150	0.80